






Imidazole agent for retarding the polymerization of aziridine compounds

Patent number: DE3245052
Publication date: 1984-06-07
Inventor: JOCHUM PETER DR (DE); HUEBNER HEIJO DR (DE);
GASSER OSWALD DR (DE)
Applicant: ESPE PHARM PRAEP (DE)
Classification:
- International: C08G73/04; A61K6/08
- European: A61K6/10; C08G73/02A9
Application number: DE19823245052 19821206
Priority number(s): DE19823245052 19821206

Also published as:

 EP0110429 (A2)
 US4532268 (A1)
 JP59115329 (A)
 EP0110429 (A3)
 EP0110429 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for DE3245052

Abstract of corresponding document: **US4532268**

Imidazoles in dissolved form act as an agent for retarding the gelation of the polymerization of aziridine compounds initiated with sulfonium salts. The composition is particularly useful in dentistry applications, such as in the preparation of impressions and provisional denture parts.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ Offenlegungsschrift
①⑪ DE 32 45 052 A 1

⑤① Int. Cl. 3:
C08 G 73/04
A 61 K 6/08

②① Aktenzeichen: P 32 45 052.4
②② Anmeldetag: 6. 12. 82
④③ Offenlegungstag: 7. 6. 84

DE 3245052 A 1

⑦① Anmelder:

ESPE Fabrik pharmazeutischer Präparate GmbH,
8031 Seefeld, DE

⑦② Erfinder:

Jochum, Peter, Dr., 8031 Seefeld, DE; Hübner, Heijo,
Dr., 8031 Wörthsee, DE; Gasser, Oswald, Dr., 8031
Seefeld, DE

Schutzeigentum

⑤④ Verzögerer für die Polymerisation von Aziridinverbindungen

In gelöster Form vorliegende Imidazole wirken als Verzö-
gerer der Gelierung der mit Sulfoniumsalzen initiierten Po-
lymerisation von Aziridinverbindungen.

DE 3245052 A 1

ORIGINAL INSPECTED

6. Dezember 1982

251182

Espe Fabrik pharmazeutischer Präparate
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
D-8031 Seefeld
Bundesrepublik Deutschland

Verzögerer für die Polymerisation von Aziridin-
verbindungen

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Mit Sulfoniumsalzen polymerisierbare Masse auf Basis mindestens einer Aziridinverbindung, enthaltend mindestens eine Imidazolverbindung in gelöster Form.
2. Verwendung von in Aziridinverbindungen auflösbaren Imidazolen als Verzögerer der Gelierung der mit Sulfoniumsalzen initiierten Polymerisation von Aziridinverbindungen.

B e s c h r e i b u n g

Zur Herstellung von präzisen Abdrücken, besonders in der Zahnheilkunde, von Arbeitsmodellen, insbesondere für die Zahntechnik, und von provisorischen Zahnersatzteilen werden aziridinhaltige Substanzen polymerisiert, wie sie z.B. in den DE-PSen 17 45 810, 15 44 837 und 24 04 380 beschrieben sind. Wie in den genannten Veröffentlichungen beschrieben, werden die aziridinhaltigen Verbindungen zusammen mit Füllstoffen, Farbstoffen und weiteren Hilfsstoffen verwendet.

Für einige Anwendungszwecke, besonders in der Zahnmedizin und Zahntechnik, ist es von Bedeutung, dass die Verarbeitungszeit der initiierten Mischung und das Ende der Polymerisationsreaktion in relativ engen Grenzen festgelegt werden kann. Dies gilt z.B. bei der Herstellung eines Kieferabdrucks: Die Verarbeitungszeit der initiierten Mischung muss ausreichend sein, um das Material auf einen Abdrucklöffel und anschliessend in den Mund des Patienten zu bringen. Anschliessend soll die Polymerisation möglichst rasch beendet sein, damit der Abdruck nach kurzer Zeit ohne Dimensionsänderung entnommen werden kann und die zeitliche Belastung für Zahnarzt und Patient erträglich bleibt. Ähnliches gilt bei der intraoralen Herstellung eines provisorischen Zahnersatzteils, aber auch bei der Herstellung eines Kiefermodells durch den Zahn-techniker.

Aus der DE-PS 25 15 593 ist es bekannt, Sulfoniumsalze, die in β -Stellung zum zentralen Schwefelatom eine elektronenanziehende Gruppe sowie ein nichtnukleophiles Anion enthalten, als Polymerisationsstarter für diese Aziridinverbindungen zu verwenden.

Verarbeitungszeit (Topfzeit) und Abbindezeit (Erhär-
tungszeit) der Mischungen lassen sich bei Verwendung
von Sulfoniumsalzen als Polymerisationsinitiatoren in
relativ weiten Grenzen durch die chemische Konstitu-
tion des Sulfoniummoleküls beeinflussen.

Wird ein wenig aktiver Sulfoniumstarter verwendet, so
steht zwar genügend Verarbeitungszeit zur Verfügung,
die Erhärtung erfolgt jedoch so langsam, dass dies für
die Anwendung, besonders im zahnärztlichen Bereich bei
der Abdrucknahme, zu einer unerträglichen Verzögerung
der Erhärtung der gummielastischen Abdruckmasse führt.
Ein aktives Sulfoniumsalz bewirkt zwar ein rasches Ende
der Gummibildung, so dass z.B. ein Abdruck nach kurzer
Zeit dem Mund entnommen werden kann, ohne dass Verfor-
mungen des Abdrucks auftreten. Dann ist jedoch die
Verarbeitungszeit so kurz, so dass besonders in der
warmen Jahreszeit die Gefahr besteht, dass der Abdruck
bereits in der Reaktionsphase in den Mund eingebracht
wird und die Masse schon ein gewisses Rückstellvermö-
gen zeigt, oder es zu Verdrängungen im Zahnfleischbe-
reich kommt.

Bei der Auswahl des Sulfoniumsalzes sind neben dem ge-
wünschten zeitlichen Ablauf der Polymerisation weitere
Forderungen zu beachten: Verfügbarkeit der Ausgangs-
komponenten zur Erzielung der gewünschten Substitution,
Möglichkeiten einer geeigneten Reaktionsführung, ther-
mische und hydrolytische Stabilität des Produkts, sowie
die Löslichkeit des Sulfoniumsalzes in der ausgewählten
Aziridinverbindung. Oft ist es nicht möglich, ein Sul-
foniumsalz zu finden, das den gewünschten Polymerisa-
tionsverlauf ohne grössere Abweichungen bewirkt. Nach-
teilig wirkt sich dabei weiterhin aus, dass der Poly-
merisationsverlauf nur in geringem Umfang durch eine

Mengenvariation des Sulfoniumsalzinitiators beeinflusst werden kann.

Es ist bekannt, dass Amine die Polymerisation von Aziridinverbindungen verzögern können. Die üblichen organischen Amine (z.B. Tributylamin, Benzylamin, Triethanolamin) zeigen jedoch entweder keine Wirkung oder verzögern die Erhärtung so stark, dass ihr Einsatz nicht möglich ist.

Aufgabe der Erfindung ist demnach die Bereitstellung von Verbindungen, die die Gelierung der mit Sulfoniumsalzen initiierten Polymerisation von Aziridinverbindungen verzögern, ohne die Erhärtungszeit wesentlich zu verlängern.

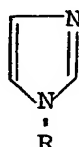
Es wurde gefunden, dass Imidazole die Verarbeitungszeit von mit Sulfonium-Initiatoren vermischten Aziridinverbindungen verlängern, ohne die Erhärtung nennenswert zu beeinflussen.

Gegenstand der Erfindung ist demnach die im Patentanspruch 1 beschriebene Masse sowie die Verwendung von Imidazolen gemäss Anspruch 2.

Die erzielbare Verzögerung der Erhärtung beträgt je nach Konzentration des Imidazolderivats ca. 15 Sekunden bis einige Minuten. Der erfindungsgemässe Zusatz von Imidazolen zu den aziridinhaltigen, polymerisierbaren Massen ermöglicht die Verwendung eines sehr reaktiven Sulfoniumstarters (vorzugsweise mit einem Nitrilsubstituenten in β -Stellung zum zentralen Schwefelatom), und gewährleistet so gleichzeitig eine ausreichende Verarbeitungszeit und eine rasche Erhärtung der Masse.

Prinzipiell sind Imidazol selbst und alle 1-substituierten Imidazolderivate für den erfindungsgemässen Einsatz geeignet, sofern sie in der (den) jeweils eingesetzten Aziridinverbindung(en) auflösbar sind. In den eingesetzten Aziridinverbindungen schwerer lösliche Imidazole können durch Zugabe von Weichmachern, wie Estern der Phthalsäure, als Lösungsvermittler in Lösung gebracht werden. Bevorzugt werden 1-substituierte Imidazole eingesetzt.

Beispielsweise können die erfindungsgemäss verwendeten Imidazole die allgemeine Formel



aufweisen, worin R bedeutet

- (a) C₁-C₁₈-Alkyl
- (b) substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl
- (c) C₃-C₁₂-Cycloalkyl
- (d) substituiertes C₃-C₁₂-Cycloalkyl
- (e) C₂-C₁₈-Alkenyl
- (f) substituiertes C₂-C₁₈-Alkenyl
- (g) H

Der Alkylrest in (a) und (b) hat bevorzugt 1 bis 12 C-Atome, der Cycloalkylrest in (c) und (d) 3 bis 6, besonders 5 oder 6 C-Atome, und der Alkenylrest in (e) und (f) 2 bis 12 C-Atome, besonders Vinyl und Allyl.

Als Substituenten für die Reste (b), (d) und (f) kommen in Betracht Ester-Reste, Säureamid-Reste, Acyloxy-

Reste und Ether-Reste, vorzugsweise mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen.

Beispiele für geeignete Imidazolverbindungen sind 1-Methyl-imidazol, 1-(n-Butyl)-imidazol, 1-Decyl-imidazol, 1-Lauryl-imidazol, 1,ω-Bis-(1-imidazolyl)-C₁-C₁₀-alkane, wie 1,2-Bis-(1-imidazolyl)-ethan und 1,10-Bis-(1-imidazolyl)-decan, und 11-(1-Imidazolyl)-undecansäurebenzylamid.

Die Imidazole werden in einer Menge von 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,02 bis 1 %, bezogen auf das Gewicht der Aziridinverbindungen, eingesetzt.

Die Herstellung der erfindungsgemäss verwendeten Imidazole erfolgt nach bekannten Verfahren, die z.B. in J. Chem. Soc., 1963, 2197 und Helv. Chim. Acta, 42, 1845 (1959) beschrieben sind.

Als Aziridinverbindungen können die eingangs erwähnten Verbindungen der DE-PSen 17 45 810, 15 44 837 und 24 04 380 Verwendung finden, als Sulfoniuminitiatoren sind diejenigen der DE-PS 25 15 593 geeignet. Deren Mengen betragen 1 bis 8 % bei Aziridinverbindungen, wie sie in der DE-PS 24 04 380 beschrieben sind, bei anderen Aziridinverbindungen 2 bis 20 %, bezogen auf das Gewicht der Aziridinverbindungen.

Die mit den erfindungsgemäss verwendeten Imidazolen vermischten Aziridinverbindungen finden Verwendung zur Herstellung von präzisen Abdrücken, von Arbeitsmodellen und vor allem in dentalen Abdruckmassen auf der Basis von Polyethern mit Aziridinoendgruppen; die Herstellung derartiger Aziridinopolyether ist in der DE-PS 17 45 810 beschrieben. Zur Herstellung der Abdruckmasse werden

diesem Aziridino-Polyether Füllstoffe, Weichmacher Farbstoffe, Geschmackskorrigentien und andere übliche Hilfsstoffe zugesetzt.

Strukturell verwandte Verbindungen, nämlich N-substituierte Pyrazole und Triazole, weisen die erfindungsgemäss erwünschte Wirkung (Verzögerung des Beginns der Gelierung bei Zusatz des Sulfoniumsalzes zur Aziridinverbindung) nicht auf.

B e i s p i e l 1

1,0 g eines Polyethers mit Aziridinoendgruppen, der ein durchschnittliches Mol-Gewicht von ca. 6500 besitzt und dessen Herstellung in der DE-PS 17 45 810 beschrieben ist, wird mit 4 mg 1-Methyl-imidazol vermischt. Dieses Gemisch wird dann mit 0,08 g β -(S-Lauryl-S-ethylsulfonium)butyronitrilfluoroborat homogen vermischt. Nach 3 Minuten tritt Gelierung ein, nach 5,5 Minuten ist eine staubtrockene, gummielastische Masse entstanden.

Vergleichsbeispiel 1

Das Verfahren des Beispiels 1 wird ohne Zusatz des Imidazols wiederholt. Bei einer Raumtemperatur von ca. 23°C tritt nach 1 Minute 50 Sekunden Gelierung ein, nach 4 Minuten 30 Sekunden ist eine staubtrockene, gummielastische Masse entstanden.

B e i s p i e l 2

1,0 g des im Beispiel 1 genannten Aziridino-polyethers wird mit 8 mg 1-Lauryl-imidazol vermischt. Anschliessend werden 0,16 g eines 1:1 Gemisches aus Diethylhexylphthalat und dem im Beispiel 1 genannten Sulfoniumsalz homogen eingearbeitet. Die Masse beginnt nach 3 Minuten zu gelieren und hat sich nach 5 Minuten 30 Sekunden zu einer staubtrockenen, gummielastischen Masse verfestigt.

B e i s p i e l 3

Zur Herstellung einer Abdruckmase für zahnärztliche Zwecke werden 800 g der im Beispiel 1 genannten bifunktionellen Aziridinverbindung mit 150 g feinem Kieselgur verknetet; ausserdem werden 3,2 g 1-Methyl-imidazol zugesetzt. 30 g dieser Paste werden mit 4,8 g eines 1:1 Gemisches aus Diethylhexylphthalat und dem im Beispiel 1 genannten Sulfoniumsalz vermischt. Dem Zahnarzt stehen 3 Minuten zur Verfügung, um das Abdruckmaterial mit Hilfe eines geeigneten Löffels in den Mund des Patienten einzubringen. Nach 5 Minuten 30 Sekunden ist die Gummibildung soweit abgeschlossen, dass der Abdruck ohne Verformungsgefahr dem Mund des Patienten entnommen werden kann.

B e i s p i e l 4

In 1,0 g des in Beispiel 1 genannten Aziridino-polyethers werden 0,5 mg 1-Methyl-imidazol gelöst. Anschliessend werden 0,2 g eines 1:1-Gemisches aus Acetyltributyl-zitrat und 2-Ethylhexyl-oxycarbonylmethyl-ethylsulfonium-propionsäure-tetradecylester-fluoroborat homogen eingearbeitet. Die Gelierung tritt nach 3 Minuten

ein, nach 9 Minuten ist eine staubtrockene, gummielastische Masse entstanden.

Vergleichsbeispiel 2

Das Verfahren des Beispiels 4 wird ohne Zusatz des Imidazols wiederholt. Die Gelierung tritt jetzt nach 2 Minuten 40 Sekunden ein, nach 8 Minuten 30 Sekunden ist wiederum eine staubtrockene, gummielastische Masse entstanden.

Family list

13 family members for:
DE3245052

Derived from 9 applications.

[Back to DE3245052](#)

- 1** VERZOEGERER FUER DIE POLYMERISATION VON
AZIRIDINVERBINDUNGEN
Publication info: AT49605T T - 1990-02-15
- 2** AGENT FOR RETARDING POLYMERIZATION OF AZIRIDINE
COMPOUNDS
Publication info: AU562068 B2 - 1987-05-28
- 3** AGENT FOR RETARDING POLYMERIZATION OF AZIRIDINE
COMPOUNDS
Publication info: AU2084383 A - 1984-06-14
- 4** AGENT FOR RETARDING THE POLYMERIZATION OF AZIRIDINE
COMPOUNDS
Publication info: CA1206678 A1 - 1986-06-24
- 5** Imidazole agent for retarding the polymerization of aziridine
compounds
Publication info: DE3245052 A1 - 1984-06-07
- 6** VERZOEGERER FUER DIE POLYMERISATION VON
AZIRIDINVERBINDUNGEN
Publication info: DE338114D D1 - 1990-02-22
- 7** Retarders for the polymerisation of aziridine compounds
Publication info: EP0110429 A2 - 1984-06-13
EP0110429 A3 - 1987-08-26
EP0110429 B1 - 1990-01-17
- 8** AZIRIDINE COMPOUND POLYMERIZATION RETARDER
Publication info: JP1776279C C - 1993-07-28
JP4047691B B - 1992-08-04
JP59115329 A - 1984-07-03
- 9** Imidazole agent for retarding the polymerization of aziridine
compounds
Publication info: US4532268 A - 1985-07-30

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide